

6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231196

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-025883

(71)Applicant : AT BATTERY:KK

(22)Date of filing : 01.02.2001

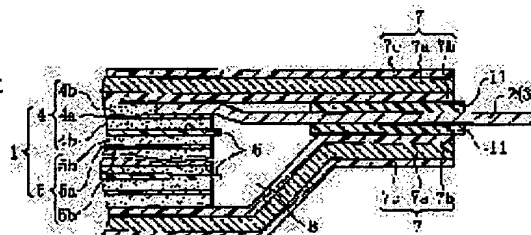
(72)Inventor : MITSUI HISAYASU
KURATA YASUTAKE

(54) METHOD OF MANUFACTURING THIN BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a thin battery superior in liquid-tightness and air-tightness of a sealing structure.

SOLUTION: In this method of manufacturing a thin battery by wrapping a power generating element 1 having a positive electrode 4, a separator 6, a negative electrode 5 and a non-aqueous electrolyte, by an armoring member 7 formed by laminating a metallic sheet 7a, a sealant film 7b and a resin film 7c, and thermally fusing a peripheral edge part of the armoring member 7 to seal the power generating element 1 in the armoring member 7, the plasma irradiation is executed to an external terminal 2 positioned on a thermally fused part, a part or the whole of surfaces of the sealant film 7b and an adhesive insulating film 11, in advance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号 ✓
特開2002-231196
(P2002-231196A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 2/02
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 2/02
10/40

テ-マコ-ト* (参考)

K 5 H 0 1 1
A 5 H 0 2 9
Z
B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-25883 (P2001-25883)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)

(71) 出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー
東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72) 発明者 三井 久安

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内

(72) 発明者 倉田 健剛

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内

(74) 代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

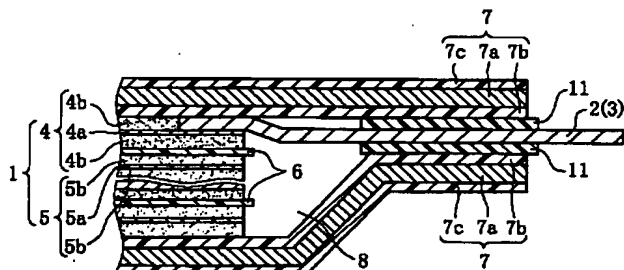
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄形電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 封止構造の液密性、気密性が優れている薄形電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 正極4とセパレータ6と負極5と非水電解液とを有する発電要素1を、金属シート7aとシーラントフィルム7bと樹脂フィルム7cとを積層して成る外装部材7で被包し、更に外装部材7の周縁部に熱融着処理を行うことにより、発電要素1を外装部材7の中に密封する薄形電池の製造方法において、熱融着処理が施される箇所に位置する外部端子2、シーラントフィルム7b、接着性絶縁フィルム11の表面の一部または全部には、予め、プラズマ照射処理が施されている薄形電池の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極とセパレータと負極と非水電解液とを有する発電要素を、金属シートと樹脂フィルムとを積層して成る外装部材で被包し、更に前記外装部材の周縁部に熱融着処理を行うことにより、前記発電要素を前記外装部材の中に密封する薄形電池の製造方法において、前記熱融着処理が施される箇所に位置する材料の表面の一部または全部には、予め、プラズマ照射処理が施されていることを特徴とする薄形電池の製造方法。

【請求項 2】 前記正極、前記負極、および前記セパレータの 1 種または 2 種以上には、予め、プラズマ照射処理が施されている請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 3】 前記非水電解液は、エチレンカーボネートと γ-ブチロラクトンから成る非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウムを溶解せしめたものである請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 4】 前記外装部材は、ポリオレフィンフィルム、Al または Al 合金のシート、およびナイロンフィルムをこの順序で積層して成る層構造の積層フィルムであり、かつ、前記ポリオレフィンフィルムを内側にして使用される請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 5】 外部端子が固定配置されている正極と、外部端子が固定配置されている負極と、前記正極および前記負極の間に配置されているセパレータとを有する発電要素を、片半分に凹部を有する外装部材の前記凹部に收容したのち外装部材の残り片半部分を折り曲げて前記発電要素の上に配置し、ついで、前記外部端子が延出している周縁部を含む 2 箇所の周縁部に熱融着処理を行って前記外装部材を一端が開口する袋形状となし、前記開口から非水電解液を注入したのち前記開口に熱融着処理を行う、請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 6】 外部端子が固定配置されている正極と、外部端子が固定配置されている負極と、前記正極および前記負極の間に配置されている高分子ゲル状電解質とを有する発電要素を、片半分に凹部を有する外装部材の前記凹部に收容したのち外装部材の残り片半部分を折り曲げて前記発電要素の上に配置し、ついで、前記外部端子が延出している周縁部を含む 2 箇所の周縁部に熱融着処理を行って前記外装部材を一端が開口する袋形状となし、前記開口から非水電解液を注入したのち前記開口に熱融着処理を行う、請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 7】 前記発電要素の收容後、前記外装部材の中を減圧状態にする請求項 5 または 6 の薄形電池の製造方法。

【請求項 8】 請求項 4 の外装部材の前記ポリオレフィンフィルムと前記外部端子の間には、酸変性ポリオレフィンフィルムが介装される請求項 1 の薄形電池の製造方法。

【請求項 9】 前記発電要素は、前記外装部材で被包されるに先立ち、加熱加圧処理が施されることにより成形

されている請求項 1～8 のいずれかの薄形電池の製造方法。

【請求項 10】 密封したのち、更に圧力容器内に收容して加圧処理を行う請求項 1～9 のいずれかの薄形電池の製造方法。

【請求項 11】 前記加圧処理が、0.3～1.0 MPa で行われる請求項 10 の薄形電池の製造方法。

【請求項 12】 前記加圧処理後に初充電が行われる請求項 1～10 のいずれかの薄形電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄形電池の製造方法に関し、更に詳しくは、積層フィルムから成る外装部材を用いて発電要素を密封した構造の薄形電池の製造方法において、気密性と液密性が優れているので漏液はなく、信頼性は高く、また電池特性の劣化も起こしにくい薄形電池、とりわけ薄形の Li イオン二次電池を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やパソコンなどの各種電子機器の進歩に伴い、それらの電源である二次電池に対しては、小型化、軽量化、大容量化、高機能化、そして低価格化ということが絶えず要求されている。このような要求に対し、例えば円筒形電池の分野においては、従来から、正極とセパレータと負極とから成る発電要素のうち、例えば正極や負極を構成する活物質材料としてエネルギー密度のより高いものを選択したり、セパレータを薄くして単位体積当たりの発電要素の容量を高めたり、また電池缶の材料をより軽量の例えば Al に変換したりするなどの処置が採られている。しかしながら、これらの処置は、いずれも、要求されている性能水準をかならずしも満足させていない。

【0003】 ところで、最近では、次のような薄形電池が、薄形化、小型化、軽量化を企図した電池として市販されはじめている。そのような薄形電池の一般的な製造方法について、以下に説明する。この薄形電池の場合、まず、薄い金属シートの両面に樹脂フィルムをラミネートした例えば 3 層構造の積層フィルムが外装部材として用意される。そして、上記した外装部材に例えばカップ成形を行って後述する発電要素を收容することが可能な大きさを有する凹部を形成する。

【0004】 一方、厚みが μm オーダの金属箔から成る集電体の表面に、正極活物質のスラリーが塗着されていて、かつ前記集電体に外部（正極）端子が接続されているシート状の正極と、同じく集電体の表面に負極活物質が塗着されていて、かつ前記集電体に外部（負極）端子が接続されているシート状の負極を用意し、これら正極と負極の間にセパレータを介装して通常は矩形形状の発電要素が組み立てられる。このとき、上記したそれぞれの外部端子が同一方向を向くように正極と負極は位置合

10

20

30

40

50

わせられる。

【0005】そして、外装部材の前記凹部に発電要素を収容したのち外装部材を2つ折りして発電要素の全体を被包し、更に、1箇所の周縁部を除き、他の周縁部に熱融着処理を施すことにより、一端が開口し、残りの周縁部は熱融着部になっている袋形状にその外装部材を成形する。ついで、上記した開口から所定の電解液を注入したのち、その開口に熱融着処理を施してそこも封止し、発電要素を外装部材の中に密封する。なお、発電要素から同方向に向かって延在していた2個の外部端子は、上記した熱融着部（3箇所）のいずれかから外部に延出している。

【0006】したがって、得られた薄形電池の熱融着部には、外装部材の表面の樹脂フィルムが互いに全面的に熱融着している箇所と、外装部材の表面の樹脂フィルムの一部は発電要素から延在している2個の外部端子にも熱融着している箇所とがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このようにして製造された薄形電池において重要な問題は、上記した熱融着部が完全に封止されていて、液密性と気密性の双方が優れていることである。封止が不完全な場合には、発電要素に含有されている電解液が電池の外に漏液して、電池それ自体や電池が組み込まれている機器の腐食などを引き起こすことがある。また、外気中の水分が電池内に浸入することにより、電池特性の劣化が引き起こされることもある。

【0008】このような封止の不完全性は、互いに熱融着される外装部材の表面に位置する樹脂フィルムに例えば油などが付着して汚染されている場合や、また、樹脂フィルムの濡れ性が悪い場合に起こる。とくに、外部端子の封止時には、樹脂フィルムと外部端子が異種材料であるということもあって封止の不完全性が発生しやすくなる。

【0009】本発明は、薄形電池の製造に伴う上記した問題を解決し、熱融着部における完全な封止性を確保することができ、したがって、漏液は起こさず、電池特性も安定していて、信頼性に富む薄形電池を製造する方法、とりわけ薄形のLiイオン二次電池の製造時に適用して有効な薄形電池の製造方法の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、正極とセパレータと負極と非水電解液とを有する発電要素を、金属シートと樹脂フィルムとを積層して成る外装部材で被包し、更に前記外装部材の周縁部に熱融着処理を行うことにより、前記発電要素を前記外装部材の中に密封する薄形電池の製造方法において、前記熱融着処理が施される箇所に位置する材料の表面の一部または全部には、予め、プラズマ照射処理が施されていることを特徴とする電池の製造方法が

提供される。

【0011】具体的には、外部端子が固定配置されている正極と、外部端子が固定配置されている負極と、前記正極および前記負極の間に配置されているセパレータとを有する発電要素を、片半分に凹部を有する外装部材の前記凹部に収容したのち外装部材の残り片半分の折り曲げて前記発電要素の上に配置し、ついで、前記外部端子が延出している周縁部を含む2箇所の周縁部に熱融着処理を行って前記外装部材を一端が開口する袋形状となし、前記開口から非水電解液を注入したのち前記開口に熱融着処理を行う薄形電池の製造方法や、外部端子が固定配置されている正極と、外部端子が固定配置されている負極と、前記正極および前記負極の間に配置されている高分子ゲル状電解質とを有する発電要素を、片半分に凹部を有する外装部材の前記凹部に収容したのち外装部材の残り片半分の折り曲げて前記発電要素の上に配置し、ついで、前記外部端子が延出している周縁部を含む2箇所の周縁部に熱融着処理を行って前記外装部材を一端が開口する袋形状となし、前記開口から非水電解液を注入したのち前記開口に熱融着処理を行う薄形電池の製造方法が提供される。

【0012】上記した製造方法において、前記正極、前記負極、および前記セパレータの1種または2種以上には、予め、プラズマ照射処理が施されており、前記非水電解液は、エチレンカーボネートとγブチロラクトンから成る非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウムを溶解せしめたものであり、前記外装部材は、ポリオレフィンフィルム、AlまたはAl合金のシート、およびナイロンフィルムをこの順序で積層して成る層構造の積層フィルムであり、かつ、前記ポリオレフィンフィルムを内側にして使用される製造方法が好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明方法は、大別すると、次のような工程を順次経て実施される。

第1工程：発電要素の製造。

第2工程：外装部材で発電要素を被包し、当該外装部材の1つの周縁部を開口状態にし、他の周縁部に熱融着処理を施す工程。

【0014】第3工程：上記した開口から非水電解液を注入したのちその開口に熱融着処理を施して発電要素を外装部材の中に密封する工程。

以上の3工程をもって、本発明の製造方法は終了する。そして、得られた薄形電池に対しては、更に初充電が行われて実使用に供される。

【0015】以下に、各工程について順次説明する。第1工程では、発電要素が製造される。発電要素は、後述する正極と負極、それらの間にサンドウィッチされたセパレータで構成される。まず、正極は、例えばAl箔から成る集電体の両面または片面に、正極活物質が層状に担持された構造になっている。具体的には、正極活物質

5

と結着剤と非水溶媒とを混合して成るスラリーを集電体の表面に層状に塗布したのち非水溶媒を揮散せしめ、更に全体に例えばロールプレスによる加圧成形を行って製造される。

【0016】ここで、正極活物質としては、エネルギー密度が高いLi複合酸化物が好適である。例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （ただし、 x 、 y は電池の充電状態で異なるが、通常、 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1$ を満たす数である）、 $Li_xCo_ySn_zO_2$ （ただし、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ を満たす数である）などをあげることができる。

【0017】これらのうち、とくに $Li_xCo_ySn_zO_2$ は好適である。この材料粉末は粒径が小さく、かつ均一であり、活物質として用いたとき、その電池のサイクル寿命特性が優れたものになるからである。なお、この化合物において、指数 z が0.001より小さいものは粒径制御が困難になり、指数 z が0.10より大きいものは容量低下をきたすので、指数 z は上記範囲に設定される。

【0018】このようなLi複合酸化物は、Liの炭酸塩、硝酸塩、酸化物または水酸化物と、Co、MnもしくはNiなどの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物を所定の割合で混合・粉碎し、得られた混合粉末を、酸素雰囲気中において温度600～1000℃で焼成して製造することができる。結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）などを用いることができる。

【0019】これら材料で調製したスラリーに、更に、例えばカーボンブラックや黒鉛のような導電材を適量添加すると、活物質層の導電性が向上して利用率の向上がもたらされる。次に負極は、正極の場合と同様のスラリー塗着によって製造され、集電体の両面または片面に負極活物質の層が形成されている。その場合、集電体としては、例えばCuやNiのシートやメッシュが用いられる。また負極活物質としては、Liイオンの吸蔵と脱離が可能であるものであれば何であってよいが、例えば、黒鉛、石油コークスやピッチコークスなどのコークス類、熱分解炭素、フェノール樹脂などの有機高分子材料の炭化物、金属Li、ポリアセチレン、ポリピロールなどをあげることができる。

【0020】また、結着剤としては、正極用のスラリーで用いる結着剤の外に、それらに更にカルボキシメチルセルロースを配合したものであることが好ましい。正極と負極の間に介装されるセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体などから成る微多

6

孔性膜や、これら材料の繊維から成る織布や不織布をあげることができる。

【0021】発電要素の製造に際しては、まず、上記した正極と第1のセパレータと負極と更に第2のセパレータとを重ね合わせ、その積層シート状物を、例えば負極側に芯材を配置したのち正極を外側にして渦巻状に巻回し、円筒状物を製造する。なお、この巻回に先立ち、正極や負極の活物質層を一部除去して集電体の表面を表出せしめ、それぞれの集電体にリード片状の外部端子を例えば溶接法で接続する。

【0022】ついで、上記した円筒状物を温度60～100℃好ましくは80～95℃で加熱しながら径方向に9.8MPa～29.4MPa、好ましくは11.8MPa～21.6MPaの圧力で加圧する。その結果、図1で示したように、全体として扁平な形状に整形され、その巻回断面の一方からは、正極端子2と負極端子3が同一方向に延出している発電要素1が得られる。

【0023】この発電要素1における正極端子の近辺の断面構造を図1のII-II線に沿う断面図である図2に示す。図2で明らかなように、この発電要素1は、集電体4aの両面に担持されている正極活物質層4b、4bから成る正極4と、集電体5aの両面に担持されている負極活物質層5b、5bから成る負極5とがセパレータ6を介して積層されているユニットが交互に複数積層されていて、各ユニットの間には前記した第2のセパレータが介装された構造になっている。そして、最外層のユニットにおける正極4の集電体4aには、正極端子2が接続されている。

【0024】ここで、正極端子2や負極端子3の材料としては、後述する非水電解液に溶出しにくい材料であることが大前提であるが、その上で、非水電解液に対する耐食性が良好で、また、製造した電池のインピーダンスを高めないような材料であることが好適である。具体的には、正極端子2にはAlやAl合金が使用され、負極端子3にはCuやNiが使用される。

【0025】そして、AlやAl合金の場合、例えば、濃度100g/Lのリン酸水溶液や濃度100g/Lの硫酸水溶液中において15Vで陽極酸化を行ったもの、濃度75g/Lのクロム酸水溶液中において20Vで陽極酸化を行ったもの、濃度140g/Lの水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して表面処理を行ったもの、クロム酸ナトリウム：硫酸：水の質量比が3：30：10である温度60～70℃の溶液中に浸漬して表面処理を行ったものは、表面に数nm～数千nmの微小突起を有し、多孔質のアルミナ膜が形成されているので、耐食性の向上と後述する外装部材のシーラントフィルムとの接着性の向上を実現することができる。

【0026】また、負極端子3をNi単体で形成した場合、Niのインピーダンスは高いので、製造した電池を外部短絡したときの抵抗損で異常発熱して、当該端子の

溶断が起こりやすくなる。そのようなことからすると、負極端子 3 としては例えば導電性に優れた Cu を基材としてそれに Ni めっきを施したものが好適である。なお、上記した発電要素は正極とセパレータと負極とから成るものであるが、この発電要素は外装部材の中に収容したのち非水電解液を注入した時点で、正極とセパレータと負極と非水電解液を有する発電要素になる。

【0027】しかしながら、本発明で利用できる発電要素はこれに限定されるものではなく、例えば、高分子材料に非水電解液が含浸されている高分子ゲル状電解質や、全固体型の高分子固体電解質を正極と負極の間に配置して成るものであってもよい。そして、前記した高分子ゲル状電解質に用いる高分子材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、フッ素系樹脂などをあげることができる。

【0028】このようにして製造された発電要素 1 は、次に、第 2 工程へ移送される。まず、この第 2 工程では、金属シートの両面にそれぞれ樹脂フィルムをラミネートした 3 層構造の積層フィルムが外装部材として使用される。金属シートは、非水電解液や、電池内で発生したガスが外部へ透過することを防ぐためのバリアとして機能し、通常、Al や Al 合金から成るシートが使用される。

【0029】この外装部材において、一方の樹脂フィルムは、熱融着処理時に、直接、液密性と気密性に富む熱融着部を形成して、外装部材の中に発電要素を密封するために寄与するものである。その点で、この樹脂フィルムを、以後、シーラントフィルムと称する。他方、金属シートの他面にラミネートされている樹脂フィルムは、電池の製造時にあっては、熱融着部の形成には関与せず電池の外表面を構成するフィルムになり、金属シートを保護すると同時に電池の強度確保に寄与する。そのため、この樹脂フィルムは剛性を有する材料で構成される。

【0030】これら 2 種類の樹脂フィルムのうち、まずシーラントフィルムとしては、非水電解液と接触して溶解したり膨潤したりしない材料から成る無延伸フィルムであることが好ましい。そのようなフィルムの材料としては、例えば、無延伸のポリプロピレン (PP) や線状低密度ポリエチレン (LLDPE) のようなポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アイオノマー (IO)、ポリアミド (PA)、ナイロン (Ny)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリビニルアルコール (PVA)、エチレン・ビニルアルコール (EVOH)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS)、ポリアクリロニトリル (PAN)、エチレ

ン・アクリル酸共重合体 (EAA)、エチレン・メタクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン・アクリレート共重合体 (EEA)、エチレン・メチルメタクリレート共重合体 (EMMA)、エチレン・エチルアクリレート共重合体 (EEA)、ポリメチルペンテン (PMP) などとをあげることができる。

【0031】そして、これら材料をベースポリマとし、それに例えば無水マレイン酸などの酸無水物をグラフト重合させると、その材料のフィルムは、接着力が向上し、後述する接着性絶縁フィルムを用いることがなくとも熱融着処理による封止効果を高めるだけではなく、金属との接着性が増大するので外部端子が位置する箇所

の封止効果を高めることができるので好適である。【0032】一方、剛性を有する樹脂フィルムの材料としては、例えば、2 軸延伸ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) のような 2 軸延伸ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド

(PA) などとをあげることができる。第 2 工程では、短辺は収容すべき発電要素 1 の短辺より若干長く、また長辺は発電要素 1 の長辺の 2 倍強の長さになっていて、図 3 で示したように、金属シート 7a を挟んで前記したシーラントフィルム 7b と剛性を有する樹脂フィルム 7c とをラミネートして成る 3 層構造の外装部材 7 が用意される。そして、この外装部材 7 の左半分にシーラントフィルム 7b 側から例えばカップ成形を行い、発電要素 1 を収容できる大きさの凹部 8 を形成する。

【0033】本発明の特徴は、この外装部材におけるシーラントフィルム 7b の周縁部 (図 3 の斜線部分)、すなわち後述するように熱融着処理が施されて熱融着部に転化する箇所に予めプラズマ照射処理が施されていることである。このプラズマ照射処理が施されると、高エネルギーのプラズマ粒子と照射処理面に付着していた汚れとが結合して表面汚れが除去され、照射処理面は清浄化する。また、照射処理面の化学結合が変化し、OH 基などの親水基が表面に導入されてその接着性は向上する。更には照射処理面における低活性の分子層などを分解して高活性の酸化層などを生成し、表面の濡れ性が改善され、また、照射処理面には原子レベルの凹凸が発生してくる。

【0034】そのため、樹脂や金属の表面にプラズマ照射処理を施すと、それら樹脂や金属の処理表面の濡れ性が向上して水との接触角は小さくなり、そのため、樹脂と金属、樹脂と樹脂の相互間における接着性は向上する。このような効果を発揮するプラズマ照射処理を、本発明においては、互いに熱融着させるシーラントフィルム 7b、7b の周縁部に適用してその周縁部表面を清浄化することにより、その後の工程で形成される、熱融着部の気密性と液密性を確実にすることを技術思想とする。

【0035】本発明において、このプラズマ照射処理は、具体的には、市販のプラズマ照射装置 (例えばキ-

エンス社製のST-7000)を用い、大気下で行えばよい。例えば、図4で示したように、電極9a, 9b間にバレル形状をなして発生しているプラズマ10の外側部分を、紙面と垂直方向に走行させている外装部材7の周縁部に照射すればよい。このとき、プラズマと外装部材との距離は5~50mm程度にし、また照射時間は1~3秒程度にすれば、好適な表面清浄化を達成することができる。

【0036】凹部8の中に発電要素1を収容したのち、外装部材7の右半分を凹部8との境界線10の付近から2つ折りにして折り曲げ、凹部8に収容されている発電要素1の上面を覆う。その結果、図5で示したように、凹部8に収容されている発電要素1の全体が外装部材7で被包されている中間部材Aが製造される。

【0037】この中間部材Aにおいて、上側の外装部材部分と下側の外装部材部分とが直接重なり合っている2箇所の側縁部は、図4で示したように、互いにシーラントフィルム7b, 7bにプラズマ照射処理が施されている箇所が接触した状態にあり、また他の重なり合っている周縁部、すなわち外部端子2, 3が延出している周縁部では、シーラントフィルム7b, 7bのプラズマ照射処理箇所が互いに接触している状態と外部端子2, 3が上下方向からシーラントフィルム7b, 7bのプラズマ照射処理箇所で挟み込まれている状態が存在している。そして中間部材Aの外表面は、剛性を有する樹脂フィルム7cで構成されている。

【0038】その後、上記した3箇所の周縁部のうち、1箇所を残して他の2箇所に熱融着処理を施す。その場合の2箇所の周縁部のうち1箇所の周縁部は、外部端子が延出している周縁部とする。したがって、この時点では、外装部材7は1箇所の周縁部が開いた状態にある袋形状に成形されており、その中に発電要素1が収容された状態になっている。上記した周縁部のうち、外部端子2, 3が延出している周縁部を熱融着する場合には、図6で示したように、外装部材のシーラントフィルム7b, 7bと外部端子2(3)の間に接着性絶縁フィルム11を介装することが好ましい。そして、外部端子2(3)と接着性絶縁フィルム11のそれぞれの表面に対しては前記したプラズマ照射処理を施す。

【0039】このようにしておく、熱融着処理時に各材料の間は互いに強固に接着し、形成された熱融着部の液密性と気密性が良好になるからである。このような接着性絶縁フィルムとしては、シーラントフィルムの場合と同様の特性、成形性を備えつつ、金属である外部端子との接着性に優れたものであることが好ましい。例えば、シーラントフィルムで用いる前記した樹脂をベースとし、これに無水マレイン酸のような酸無水物をグラフト重合させたものをあげることができる。

【0040】なお、この接着性絶縁フィルムはシーラントフィルムと同一系統のものであっても、異なる系統の

ものであってもよいが、同一系統のものを用いると、熱融着後に外部端子へのつきまわりが均質となり、形成された熱融着部(封止構造)の信頼性が高くなる。次の第3工程では、第2工程で形成された袋形状の外装部材における開口から非水電解液を注入したのち、その開口にも熱融着処理が行われる。その結果、図7で示したように、外装部材7の3箇所の周縁部はいずれも熱融着部になっていて、凹部8の中に発電要素1が密封されており、1端からは外部端子2, 3が延出している薄形電池が得られる。

【0041】この第3工程において、袋形状の外装部材の内部を予め減圧脱気した状態で熱融着処理を行うことが好ましい。発電要素1の中に含まれていた空気が除去され、非水電解液の発電要素内への含浸速度が高まり、かつ発電要素の全体に非水電解液を均一に含浸させることができるからである。このような方法としては、外装部材の内部を減圧脱気してから非水電解液を注入して密封する方法と、大気雰囲気下で外装部材の中に非水電解液を注入してから減圧脱気を行い、最後に密封する方法を適用することができる。

【0042】このときに注入する非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解したものであるが、電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO₄)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、六フッ化ヒ素酸リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、LiN(CF₃SO₂)₂、リチウムビス[5-フルオロ-2オラト-1-ベンゼン-スルホナト(2-)]ボレートなどをあげることができる。

【0043】また、非水溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステルなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種類を混合して用いてもよい。

【0044】これら非水溶媒に、例えばトリオクチルフォスフェート(TOP)やジ-n-ブチルカーボネート(DNBC)のような界面活性剤を添加すると、得られた非水電解液のセパレータに対する濡れ性が向上して好適である。なお、非水電解液における電解質濃度は0.5mol/L以上であることが好ましい。

【0045】また、非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(γ-BL)の混合物を非水溶媒とし、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を電解質とするものを用いると、減圧脱気時の真空度を高めても、蒸発が起こりにくく、泡立ちも少ないので、電池製造が容易になる。その場合、ECはγ-B

L_iに比べて粘度が高く、低温下での容量が小さいので、混合物におけるEC比率が高いほど製造した薄形電池の低温特性は劣化しやすい。逆に、 γ -BLの場合は、その比率が高いほど低温特性は良好となり、また γ -BLは高温で負極（炭素）と反応しやすいので、製造した電池は高温下における容量低下が大きくなる。

【0046】このようなことから、ECと γ -BLの非水電解液を用いる場合には、EC/ γ -BL比（体積比）は2/1～1/5にすることが好ましい。また、LiBF₄の添加量は、非水溶媒の総量に対し、0.75～2mol/Lにすることが好ましい。0.75mol/Lより少なくすると、所望容量の薄形電池の製造が困難となり、2mol/Lより多くすると、電池のサイクル寿命特性の劣化を招きやすく、しかも非水電解液が高価なものになるからである。

【0047】なお、上記した一連の製造方法において、製造した正極や負極、またセパレータの1種または2種以上にもプラズマ照射処理を施しておくことが好ましい。第3工程で非水電解液を注入したときに、発電要素は全体として濡れ性が向上しているので、非水電解液は発電要素へ円滑に含浸され、その含浸速度が短縮できるからである。このことは、エネルギー密度を高めることが要求されている昨今の状況下では、発電要素が外装部材の中に隙間なく収容されるため、非水電解液の発電要素への円滑な含浸が困難になっていることを考えると、好適な作用効果であるということが出来る。

【0048】以上説明した第1工程～第3工程をもって本発明における薄形電池の製造方法が構成される。そして、本発明においては、更に、製造された密封構造の薄形電池を加圧容器の中に配置し、電池全体に加圧処理を施す工程（第4工程）が付加されてもよい。このような第4工程を付加することにより、外部部材の変形とそれに伴う非水電解液への圧力付加により非水電解液の発電要素への含浸速度が大きくなり、もって非水電解液の均一含浸、それに伴う放電容量の向上、サイクル寿命特性の向上を実現することができる。

【0049】上記した加圧処理は、圧力容器の中に加圧媒体を圧入することによって行われる。用いる加圧媒体としては、例えば炭酸ガス、窒素、乾燥空気、またはアルゴンなどをあげることができる。電池内部への水分の浸入を防止する観点からすれば、これら加圧媒体は水分を含まないことが好ましい。加圧媒体として炭酸ガスを用いると、当該炭酸ガスの一部が外装部材から電池内部に侵入して発電要素内に安定な固体電解質の界面（SEI）を形成し、そのことにより非水電解液のサイクル寿命が向上するので好適である。

【0050】加圧処理時の圧力を高めると非水電解液の発電要素内への含浸速度を高めることは可能になるが、他方では高圧下に伴って加圧容器を耐圧構造にすることが必要になるので、適用する圧力は、ゲージ圧で0.3

～1.0MPa程度に設定することが好ましい。このようにして製造された薄形電池は未充電状態にある。したがって、出荷に当たっては、当該薄形電池に初充電が行われる。

【0051】その場合、発電要素への非水電解液の含浸が不完全であると、非水電解液が含浸されている部分でのみ充電が進行する。そして、その充電は、発電要素の全体に非水電解液が完全に含浸している状態、いわゆる満含浸状態の場合に比べると、実質的にレートが高い状態で進行することになる。そのため、得られた電池の放電容量は低下し、またサイクル寿命特性をはじめとする電池特性の低下が引き起こされる。しかも、非水電解液の含浸状態がばらついていることにより、上記した電池特性はばらついてくる。

【0052】このようなことから、初充電を実施するに際しては、前記した第3工程または／および第4工程を適正な条件下で実施することにより、満含浸状態を実現しておくことが必要になる。なお、この薄形電池の場合、正極と負極との間の静電容量および／またはインピーダンスを非破壊試験で測定して非水電解液の発電要素への含浸状態を判定することができる。その非破壊試験は次のようなことを根拠にしている。すなわち、非水電解液の非誘電率は発電要素の空隙（空気部分）の非誘電率に比べて桁違いに大きいので、非水電解液が発電要素の空隙に含浸してその空隙が非水電解液で置換されると、正極と負極間で測定される静電容量が大幅に増加するからであり、同様に、非水電解液のインピーダンスは前記空隙のインピーダンスに比べて桁違いに小さいので、空隙が非水電解液で置換された場合には、正極と負極間で測定されるインピーダンスは桁違いに小さくなるからである。

【0053】したがって、本発明においては、製造した薄形電池の静電容量または／およびインピーダンスを測定し、その測定値が、予め実験により求めておいた満含浸状態の時の値と合致したときに、満含浸状態と判定する。そして、その後には初充電が実施される。

【0054】

【実施例】実施例1

1. 正極の製造

平均粒径3 μ mのLiCoSn_{0.02}O₂（正極活性物質）89質量部、黒鉛粉末（導電性フィラー：ロンザ社製のKS6）6質量部、ポリフッ化ビニリデン（結着剤：呉羽化学社製の#1100）3質量部、およびN-メチルピロリドン（溶剤）25質量部から成る混合物を均一剪断攪拌したのち、ビーズミルで分散して、見掛け粘度が7500mPa・sであるスラリーを調製した。

【0055】ついで、厚み20 μ mの帯状Al箔の両面に上記したスラリーを均一に塗布し、非水溶媒を乾燥除去し、更にロールプレス機で加圧成形したのち所定の大きさに裁断して帯状の正極を製造した。そして、正極の

一端のAl箔を表出させ、そこに、長さ50mm、幅5mm、厚み0.1mmのAl製外部（正極）端子を溶接して取り付け付けた。

【0056】2. 負極の製造

鱗片状黒鉛50質量部をカルボキシメチルセルロース1.5質量部に分散してマスターバッチ塗料を調製した。この塗料（51.5質量部）に炭素繊維50質量部を添加し、更にスチレンブタジエンゴムラテックス2.4質量部を添加して全体を均一に混合攪拌し、見掛け粘度が4500mPa・sであるスラリーを調製した。

【0057】ついで、厚み10μmの帯状Cu箔の両面に均一に塗布し、乾燥し、更にロールプレス機で加圧成形したのち所定の大きさに裁断して帯状の負極を製造した。この負極の1端のCu箔を表出させ、そこに、長さ50mm、幅5mm、厚み0.1mmのNi製外部（負極）端子を溶接して取り付け付けた。

3. 発電要素の製造

厚み25μm、気孔率50%、透気率300sec/100ccのポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータを用意し、正極、負極、およびセパレータを、正極/セパレータ/負極/セパレータの順序で積層したのち、断面形状が扁平である巻芯を用い、正極を外側にして渦巻状に巻回し、更に油圧プレス機を用いて温度90℃、圧力1.7MPaで加熱加圧成形を行って扁平形状の発電要素を製造した。

【0058】4. 薄形電池の製造

厚み25μmの延伸ナイロンフィルム（剛性を有する樹脂フィルム）と厚み40μmのAl箔（金属シート）と厚み70μmのマレイン化ポリプロピレンフィルム（シーラントフィルム）をこの順序でウレタン系接着剤を用いて接着・積層して成る外装部材を用意した。なお、上記シーラントフィルムの融点は138℃である。

【0059】この外装部材のシーラントフィルム側からカップ成形を行って凹部を形成したのち、短冊状に切断して図3で示した外装部材7にし、そして凹部8の一端10を境にして凹部が形成されていない部分をシーラントフィルムが上下対向するように成形機で180℃折り曲げた。ついで、再び全体を展開し、図3の斜線部分に対してプラズマ照射処理を施した。

【0060】そして、発電要素に、含有水分が300ppm以下になるまで温度60℃の真空乾燥を行ったのち、2個の外装端子の表面にもプラズマ照射を施した。ついで、外装部材の凹部に、上記した発電要素を収容し、外装部材の他方を再び折り曲げて図4で示した中間部材Aを組み立てた。なお、この過程で、外部端子が延出している周縁部には、外部端子とシーラントフィルムの間（上下に2箇所存在する）に、予めプラズマ照射処理が施されている接着性絶縁フィルムを介装させた。

【0061】そして、まず、中間部材Aの長辺側の1箇所の周縁部に対し、温度210℃のプレスヘッド（圧0.2MPa）を用いた熱融着処理を5秒間行い、ついで、外部端子が延出する周縁部に対しても、同様の熱融着処理を5秒間行い、外装部材を、長辺の一方が開口している袋形状に成形した。ついで、1Torr以下の真空雰囲気中において、前記した開口から外装部材内へ非水電解液を注入した。非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とγ-ブチロラクトン（γ-BL）が体積比で1:3である混合液にトリオクチルフォスフェート（TOP）が0.5質量%添加されている溶媒に、LiBF₄を濃度1.25mol/Lとなるように溶解せしめたものを用いた。

【0062】そして、上記開口を前記と同様の条件で熱融着し、余分な外装部材を裁断除去して未充電状態の薄形電池を製造した。ついで、この薄形電池を加圧容器の中に配置し、容器内に乾燥空気を圧入し0.5MPaのゲージ圧で10分間の加圧処理を行った。そして最後に、温度20℃、0.2Cの条件で初充電を8時間行い、外形寸法が長さ62mm、幅35mm、厚み3.6mmで、容量が650mAh（0.2C）の薄形非水電解液二次電池を製造した。

【0063】なお、比較のために、シーラントフィルム、外部端子、接着性絶縁フィルムのいずれに対してもプラズマ照射処理を施さなかったことを除いては実施例1の場合と同様にして薄形電池を製造した。これを比較例1とする。

5. 性能試験

まず、上記した薄形電池の製造に用いた2個の外部端子、接着性絶縁フィルム、およびシーラントフィルムにおけるそれぞれの熱融着部になるべき箇所に純水を滴下し、そのときの接触角を接触角計（協和界面科学（株）製のCA-P型）で測定した。結果を表1に示した。

【0064】また、上記薄形電池において、JIS K 6854で規定されているT剥離に準拠して、外部（正極）端子と接着性絶縁フィルムとの間の剥離接着強さ、外部（負極）端子と接着性絶縁フィルムとの間の剥離接着強さ、およびシーラントフィルム同士の間の剥離接着強さを測定した。結果を表1に示した。なお、表1中の数字は、幅15mmの箇所に対する剥離接着強さであり、単位はNである。

【0065】更に、満充電状態にある上記薄形電池を、温度65℃、相対湿度95%の雰囲気中に3ヶ月間放置し、そのときの外部端子の腐食状況、容量維持率、および1C/1C-500サイクル充放電後における放電容量維持率を測定した。その結果を表1に示した。

【0066】

【表1】

試験項目		実施例 1	比較例 1
接触角 (°)	外部 (正極) 端子 (A1)	8.3	40.7
	外部 (負極) 端子 (N1)	12.7	37.0
	接着性絶縁フィルム	16.0	65.3
	シーラントフィルム	15.3	63.5
剥離接着強さ (N/15mm幅)	外部 (正極) 端子と接着性絶縁フィルムの間	38.2	30.4
	外部 (負極) 端子と接着性絶縁フィルムの間	42.1	40.2
	シーラントフィルム同士の間	67.6	57.8
電池特性	外部端子の腐食状況	腐食なし	腐食あり
	容量維持率 (%)	92	73
	1C/1C-500サイクル充放電後の放電		
	容量維持率 (%)	79.5	63.7

【0067】表1から明らかなように、プラズマ照射処理が施されることにより、各材料の表面の濡れ性は大幅に改善され、そのことにより、熱融着部における剥離接着強さが改善されている。そして、実施例1の薄形電池の場合、外部端子の腐食は起こらず、比較例1の電池に比べて電池特性の大幅な向上が認められる。このことは、封止が完全であるため、例えば水分の侵入などが確実に防止されていることを意味する結果である。

【0068】実施例2、比較例2

結着剤であるビニリデンフルオライド (VdF) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体 (VdF-HFP) の共重合体比、85:15、エルファトケム社製の商品名: KYNAR 2750) をアセトンに11質量%溶解せしめて結着剤溶液 (アセトン溶液) を調製し、これに、平均粒径3 μ mのLiCoSn_{0.02}O₂粉末75質量% (前記共重合体の固形分に対する割合)、アセチレンブラック10質量% (前記共重合体の固形分に対する割合) を配合し、全体を均一に混合してスラリーを調製した。

【0069】このスラリーを厚み20 μ mのAl箔の両面にキャストしたのち常温で自然乾燥し、乾燥スラリーの厚みが230 μ mであるシート状正極を製造した。そして、正極の一端のAl箔を表出させ、そこに、長さ50mm、幅5mm、厚み0.1mmのAl製外部 (正極) 端子を溶接して取り付けた。一方、上記した結着剤溶液に、石油コークス粉末 (商品名: メルブロンミルド、ペトカ社製) 70質量% (前記共重合体の固形分に対する割合) を混合してスラリーを調製した。

【0070】このスラリーを厚み13 μ mのCu箔の両面にキャストしたのち常温で自然乾燥し、乾燥スラリーの厚みが180 μ mであるシート状負極を製造した。そして、負極の一端のCu箔を表出させ、そこに、長さ50mm、幅5mm、厚み0.1mmのCu製外部

(負極) 端子を溶接して取り付けた。また、上記した結着剤溶液を、厚み10 μ mで、平均孔径0.02 μ mの微孔を有するポリエチレン製微多孔膜の両面に塗布したのち乾燥して固体電解質が担持されているセパレータにした。なお、固体電解質の厚みは、全体の厚みの40%に相当していた。

【0071】上記した正極と負極の間に、上記した固体電解質を担持する微多孔膜を配置したのち、実施例1の場合と同様にして発電要素を組み立てた。ついで、この発電要素を用いたこと、また、非水電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) が体積比1:1の割合で混合されている非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF₄) を濃度1mol/Lとなるように溶解せしめたものを用いたことを除いては、実施例1の場合と同様にして薄形電池を製造した。

【0072】ついで、この薄形電池を加圧容器の中に配置し、容器内に乾燥空気を圧入し1.0MPaのゲージ圧で10分間の加圧処理を行った。そして最後に、温度20℃、0.2Cの条件で初充電を8時間行い、外形寸法が長さ62mm、幅35mm、厚み3.6mmで、容量が650mAh (0.2C) の薄形非水電解液二次電池を製造した。

【0073】なお、比較のために、シーラントフィルム、外部端子、接着性絶縁フィルムのいずれに対してもプラズマ照射処理を施さなかったことを除いては実施例2の場合と同様にして薄形電池を製造した。これを比較例2とする。得られた2種類の薄形電池につき、実施例1の場合と同様にして、外部端子の腐食状況、容量維持率、および放電容量維持率を測定した。その結果を表2に示した。

【0074】

【表2】

		実施例 2	比較例 2
電池特性	外部端子の腐食状況	腐食なし	腐食あり
	容量維持率 (%)	82	65
	1C/1C-500サイクル充放電後の放電		
	容量維持率 (%)	70.5	46.7

【0075】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明方

法によれば、液密性と気密性に優れた封止構造を形成することができ、得られた薄形電池は、漏液がなく信頼性

17

の高い電池であり、また電池特性、とりわけ放電容量の経時的な低下が抑制された電池になっている。

【0076】これは、電池の組立時に用いる外装部材の熱融着すべき箇所にプラズマ照射処理を施すことによってもたらされた効果である。

【図面の簡単な説明】

【図1】発電要素を示す斜視図である。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図である。

【図3】外装部材に発電要素を收容する状態を示す斜視図である。

【図4】プラズマ照射処理を説明するための説明図である。

【図5】中間部材Aを示す斜視図である。

【図6】外部端子が位置する箇所（周縁部）の状態を示す断面図である。

【図7】本発明の薄形電池を示す斜視図である。

【符号の説明】

1 発電要素

18

2 外部端子（正極端子）

3 外部端子（負極端子）

4 正極

4a 集電体

4b 正極活物質層

5 負極

5a 集電体

5b 負極活物質層

6 セパレータ

10 プラズマ

7a 金属シート

7b シーラントフィルム

7c 剛性を有する樹脂フィルム

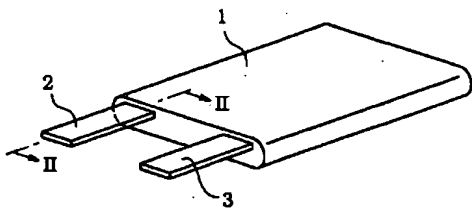
8 凹部

9a, 9b 電極

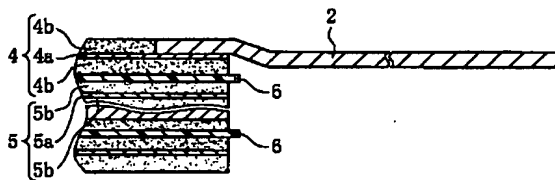
10 プラズマ

11 接着性絶縁フィルム

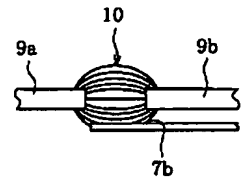
【図1】



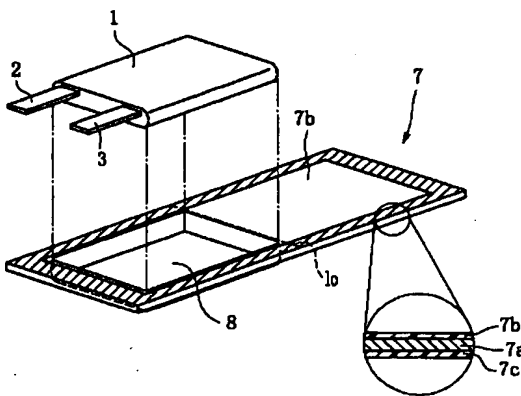
【図2】



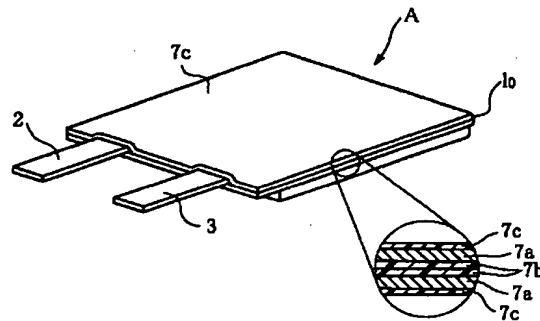
【図4】



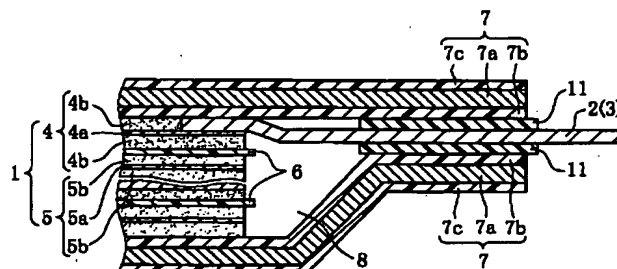
【図3】



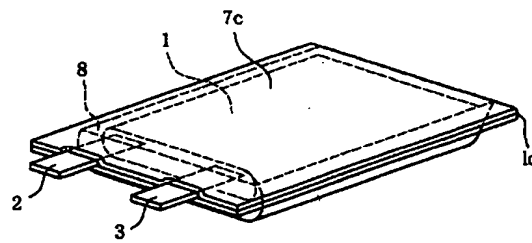
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA09 AA10 AA17 CC02 CC06
CC10 DD03 DD06 DD09 DD13
DD26
5H029 AJ07 AJ14 AJ15 AK03 AL07
AL12 AL16 AM00 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ14
BJ22 CJ02 CJ03 CJ05 CJ07
DJ03 EJ01 EJ12 HJ15